

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

WS

J1050 U.S. PTO
09/939811



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 9月19日

出願番号
Application Number:

特願2000-283311

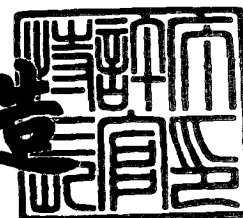
出願人
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年 7月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3064577

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00534AP00

【提出日】 平成12年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 谷本 征司

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 猪俣 尚清

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニルエステル系樹脂エマルジョン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、ビニルエステル系単量体を乳化重合する際、非水溶性の脂肪族系エステルアルコール化合物を含有させて得られることを特徴とするビニルエステル系樹脂エマルジョン。

【請求項 2】 ビニルエステル系樹脂エマルジョンがさらにエチレンを乳化共重合してなる請求項 1 記載のビニルエステル系樹脂エマルジョン。

【請求項 3】 ビニルアルコール系重合体がエチレン単位を 0.5 モル%以上、20 モル%以下含有するビニルアルコール系重合体である請求項 1 または 2 記載のビニルエステル系樹脂エマルジョン。

【請求項 4】 脂肪族系エステルアルコール化合物がプロピレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエートである請求項 1 ないし 3 記載のビニルエステル系樹脂エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐水性、耐熱性および放置安定性に優れ、さらに皮膜化する際、造膜性、透明性にも優れるビニルエステル系樹脂エマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記することがある）はエチレン性不飽和単量体、特に酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体の乳化重合用保護コロイドとして広く用いられており、これを保護コロイドとして用いて乳化重合して得られるビニルエステル系水性エマルジョンは紙用、木工用およびプラスチック用などの各種接着剤、含浸紙用および不織製品用などの各種バインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。

このような水性エマルジョンは、PVA系重合体のけん化度を調整することに

より、一般的に粘度が低く、ニュートニアン流動に近い粘性を有し、比較的耐水性の良好なものから、一般的に粘度が高く、比較的エマルジョン粘度の温度依存性が小さいものが得られることから、種々の用途に賞用されてきた。

例えば、木工用接着剤としては、より高粘度のエマルジョンが好ましく、いわゆる部分けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンが広く用いられている。部分けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンは、低温安定性に優れ、高粘度のものが得やすい反面、耐水性に劣る問題点を有している。一方、完全けん化PVAを保護コロイドとしたビニルエステル系水性エマルジョンは、耐水性に優れるものの、低温安定性に劣る問題点を有している。このような問題点を解決する目的で、特開昭63-46252号公報、特開昭64-62347号公報等において3-メチル-3-メトキシブタノールや水溶性でかつアルコール性OH基を有する化合物を含有させることが提案され、耐水性、放置安定性等が改善されているが、水溶性の化合物を配合することから、その耐水性には限界があり、また、酢ビ系エマルジョンには必須となる可塑化効果には乏しく、さらに何らかの可塑剤を配合する必要があるのが現状であった。

また、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体を分散剤として用いることが提案（特開平11-21529号公報、特開平11-21380号公報、特開平10-226774号公報等）され、耐水性と低温放置安定性が大幅に改善された。しかしながら、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体は、エチレン単位の導入により、その水溶性が低下しており、該ビニルアルコール系重合体を保護コロイドとしたエマルジョンは、60～80℃での乳化重合時に顕著な増粘がおこる問題点があった。乳化重合時に顕著な増粘がおこると、攪拌が不良となり、安定にエマルジョンを得られない場合があり、固形分を下げ、高温時にも攪拌不良とならないよう調整する必要があった。このため得られるエマルジョンは必然的に低粘度となり、木工用接着剤など高粘度を必要とする用途には適さないのが現状であった。また、得られたエマルジョンも同様に40℃以上の高温で増粘がおこり、高温での放置安定性に問題があった。

また、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体を保護コロイドとす

るエマルジョンは低温放置安定性に優れるため、従来部分けん化PVAが用いられていた用途にも、エチレン単位を含有するビニルアルコール系重合体の完全けん化品が用いられている。しかし、完全けん化品であるが故に、界面活性は従来の部分けん化PVAに比べて低く、得られるエマルジョンの粒子径が大きくなる。粒子径が大きくなるために、エマルジョンを皮膜化した場合、その透明性に劣るという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、耐水性、耐熱性および放置安定性に優れ、さらに皮膜化する際、造膜性、透明性にも優れるビニルエステル系樹脂エマルジョンを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有するビニルエステル系樹脂エマルジョンを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、ビニルエステル系単量体を乳化重合する際、非水溶性の脂肪族系エステルアルコール化合物を含有させて得られることを特徴とするビニルエステル系樹脂エマルジョンが上記目的を満足するものであることを見出した。また、ビニルアルコール系重合体として、エチレン単位を0.5モル%以上、20モル%以下含有するビニルアルコール系重合体を用いた場合、さらに好ましい性質を有するビニルエステル系樹脂エマルジョンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるビニルアルコール系重合体（以下、本発明の該重合体を、PVA系重合体と略記することがある）の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法によりビニルエステル系重合体をけん化することにより得ることができる。また、エチレン単位を0.5モル%以上、20モル%以下含有するビニルアルコール系重合体（以下、本発明の該重合体を、低エチレン変性PVA系重合体

と略記することがある)の製造方法も特に制限はなく、公知の方法によりビニルエステルとエチレンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。

【0006】

また、ここで、ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、一般に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【0007】

また、該分散剤は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、プロピレン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類が挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、エチレンと酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を共重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0008】

本発明において分散剤として用いるPVA系重合体のけん化度は、特に制限されないが、通常80モル%以上のものが用いられ、好ましくは85モル%以上、より好ましくは95モル%以上のものが用いられる。けん化度が80モル%未満の場合には、PVA系重合体本来の性質である水溶性が低下する懸念が生じる。

該PVA系重合体の重合度は特に制限されないが、通常100~8000の範囲のものが用いられ、300~3000がより好ましく用いられる。重合度が100未満の場合には、PVA系重合体の保護コロイドとしての特徴が発揮されず

、8000を越える場合には、該PVA系重合体の工業的な製造に問題がある。
また、低エチレン変性PVA系重合体におけるエチレン含量は0.5モル%以上、20モル%以下が好ましい。エチレン含量が0.5モル%未満の場合は、水性エマルジョンの低温における放置安定性が低下する場合があります不都合であり、一方、エチレン含量が20モル%より大の場合にはPVA本来の特徴である水溶性が低下する恐れがあり不都合である。

【0009】

またPVA系重合体の使用量は特に制限されないが、ビニルエステル系樹脂エマルジョンの固形分100重量部中において、0.5～15重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは1.5～7重量部である。PVA系重合体の使用量が0.5重量部未満であると、重合安定性が低下する恐れがある。一方、15重量部を越えた場合には得られるビニルエステル系樹脂エマルジョンの耐水性が低下する懸念が生じる。

【0010】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンの分散質を構成するビニルエステル系単量体としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、一般に酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【0011】

また、本発明では、ビニルエステル系単量体とエチレンを共重合し、エチレンービニルエステル系樹脂エマルジョンとするのも好ましい態様の一つである。その場合、エチレンービニルエステル系樹脂エマルジョンのエチレン含有量は特に制限されないが、通常、3～35重量%のものが用いられる。好ましくは、5～30重量%である。エチレン含有量が3重量%未満の場合、その導入効果が少ないため、エマルジョンの造膜性に劣る場合がある。また、エチレン含有量が35重量%をこえる場合、エチレンービニルエステル系樹脂エマルジョンの製造が困難になる懸念が生じる。

【0012】

また、上記分散質は、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体またはジエン系単量体を共重合しても構わない。エチレン性

不飽和単量体およびジエン系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体単位としては、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N'-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのアクリルアミド系単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体、その他N-ビニルピロリドンなど、また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体、さらに、ジビニルベンゼン、テトラアリロキシエタン、N,N'-メチレンビス-アクリルアミド、2,2'-ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アシルメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレ-

ト、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メタクリル酸アルミニウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート、エチレングリコールジグリシジルエーテルアクリレート等の多官能性単量体が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。

【 0 0 1 3 】

本発明のビニルエステル系単量体を乳化重合する際に用いる非水溶性の脂肪族系エステルアルコール化合物としては、非水溶性の脂肪族系エステルアルコール化合物であれば特に制限されない。ここで非水溶性とは20℃の水100cc中に本発明の化合物が10g以上溶解しないことをいう。例えばプロピレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエート、ポリプロピレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエート、プロピレングリコール-モノ-2-メチルヘキサノエート、プロピレングリコール-モノ-2-エチルプロパネート、エチレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエート、ポリエチレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられ、特にプロピレングリコール-モノ-2-エチルヘキサノエートが好ましく用いられ、商品名としては、四日市合成(株)製ワイジノールEHP01が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

脂肪族系エステルアルコール化合物の添加量は特に制限されないが、ビニルエステル系樹脂エマルジョンの固形分100重量部に対して、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。添加量が0.5重量部未満では、得られるエマルジョンの粒子径が大きくなり、透明な皮膜が得られなくなる恐れがある。一方、20重量部を越えた場合、重合安定性が低下する懸念がある。

【 0 0 1 5 】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンの平均粒子径は特に制限されないが、通常、動的光散乱法による測定値が1μm以下であることが好ましく、より

好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\mu\text{m}$ をこえた場合、該エマルジョンから得られる皮膜の透明性が低下する懸念が生じる。動的光散乱法による測定は、例えば、大塚電子（株）製のレーザータ電位計ELS-8000等により行うことができる。

【0016】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンの固形分は特に制限されないが、通常、30～70重量%、好ましくは40～65重量%のものが用いられる。固形分が30重量%未満の場合、エマルジョンの放置安定性が低下し、2相に分離する恐れがある。70重量%をこえる場合、ビニルエステル系樹脂エマルジョンの製造が困難になる懸念が生じる。

【0017】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンの製法は、ビニルエステル系単量体を乳化重合する際に、本発明の非水溶性の脂肪族エステルアルコール化合物を含有させるという特徴点以外は、特に制限されない。例えば、反応容器中で、PVA系重合体の水溶液を分散剤に用い、該脂肪族系エステルアルコール化合物の存在下、ビニルエステル系単量体を一時又は連続的に添加し、アゾ系重合開始剤、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化物系重合開始剤等の重合開始剤を添加し、乳化重合する従来の方法が挙げられる。また、エチレンービニルエステル系樹脂エマルジョンの場合は、オートクレーブ中でPVA系重合体の水溶液を分散剤に用い、エチレン加圧し、脂肪族系エステルアルコール化合物の存在下、乳化重合する方法が挙げられる。前記重合開始剤は還元剤と併用し、レドックス系で用いられる場合もある。その場合、通常、過酸化水素は酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどと共に用いられる。また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムは亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどと共に用いられる。

【0018】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンは、上記の方法で得られる該エマルジョンをそのまま用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。ま

た、本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンには、通常使用される添加剤を添加することができる。この添加剤の例としては、有機溶剤類（トルエン、キシレン等の芳香族類、アルコール類、ケトン類、エステル類、含ハロゲン系溶剤類等）、可塑剤、沈殿防止剤、増粘剤、流動性改良剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、充填剤、湿潤剤、着色剤等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンは、耐水性、耐熱性および放置安定性に優れ、さらに皮膜化した場合、造膜性、透明性にも優れているため、木工用接着剤、紙工用接着剤、合板／塩ビ用接着剤等の各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工、コーティング剤などの分野で好適に用いられる。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。

【 0 0 2 1 】

実施例 1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えた 1 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 2 7 9 . 2 部、ポリビニルアルコール（以下 P V A と略記する）- 1 （重合度 1 7 0 0、けん化度 9 8 . 5 モル%） 1 9 . 5 部を仕込み、9 5 °C で完全に溶解した。次に、この P V A 水溶液を冷却後、プロピレングリコールモノ- 2 - エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール E H P 0 1） 1 0 . 4 部を添加した。窒素置換を行い、2 0 0 r p m で攪拌しながら、6 0 °C に昇温した後、酒石酸の 1 0 % 水溶液を 4 . 4 部および 5 % 過酸化水素水 3 部をショット添加後、酢酸ビニル 2 6 部を仕込み重合を開始した。重合開始 3 0 分後に初期重合終了を確認した。酒石酸の 1 0 % 水溶液を 0 . 9 部および 5 % 過酸化水素水 3 部をショット添加後、酢酸ビニル 2 3 4 部を 2 時間にわたって連続的に添加し、重合を完結させた後、冷却した。その後、6 0 メッシュのス

テンレス製金網を用いてろ過した。以上の結果、固形分濃度 4 7. 8 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの諸物性を以下の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

(1) 耐熱接着力 (カバ材の接着) ; 得られたビニルエステル系樹脂エマルジョンをカバ材 (桎目) に 150 g/m^2 塗布し、はりあわせて 7 kg/m^2 の荷重で 16 時間圧縮し、その後、解圧し、 20°C 65 % RH 下で 5 日間養生した。この試験片を 60°C の乾燥機中に 24 時間放置し、放置直後の圧縮せん断接着強度を 20°C 、65 % RH 下で測定した。

(2) 耐水接着力 (カバ材の接着) ; 得られたビニルエステル系樹脂エマルジョンをカバ材 (桎目) に 150 g/m^2 塗布し、はりあわせて 7 kg/m^2 の荷重で 16 時間圧縮し、その後、解圧し、 20°C 65 % RH 下で 5 日間養生した。養生後、 60°C の温水に 3 時間浸漬し、ぬれたままの状態での圧縮せん断強度を測定した。

(3) 放置安定性 ; エマルジョンを 60°C で 1 月間放置し、放置後の状態を観察した。評価結果を、○放置後も変化なし、△やや増粘が見られる、×ゲル化、で示す。

(4) 皮膜透明性 ; エマルジョンを 20°C でキャスト製膜して得た厚さ $500 \mu\text{m}$ の皮膜を観察し、その透明性を評価した。評価結果を、○ほぼ透明、△やや白濁、×完全に白濁、で示す。

皮膜造膜性 ; 5°C において、スライドガラス上にエマルジョン 0. 5 g を滴下し、24 時間後に乾燥皮膜の状態を観察し、以下の基準により評価を行った。○透明、△やや白濁、×完全に白濁。

【 0 0 2 2 】

実施例 2

実施例 1 で用いた PVA-1 を用いる代わりに PVA-2 (重合度 1700、けん化度 88 モル%) を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7. 9 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

実施例 3

実施例 1 で用いた P V A - 1 を用いる代わりに P V A - 3 (重合度 1 7 0 0、けん化度 9 8 モル%、エチレン変性量 5 モル%) を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7. 7 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

実施例 4

実施例 1 で用いた P V A - 1 を用いる代わりに P V A - 4 (重合度 1 0 0 0、けん化度 9 9. 2 モル%、エチレン変性量 8 モル%) を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7. 9 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

比較例 1

実施例 1 で用いたプロピレングリコールモノー 2 - エチルヘキサノエート (四日市合成 (株) 製ワイジノール E H P 0 1) を用いる代わりに同量のイオン交換水を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7. 9 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

比較例 2

実施例 1 で用いたプロピレングリコールモノー 2 - エチルヘキサノエート (四日市合成 (株) 製ワイジノール E H P 0 1) を用いる代わりに同量の 3 - メトキシ - 3 - メチルー 1 - ブタノール (商品名 (株) クラレ製ソルフィット) を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7. 5 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

比較例 3

実施例 3 で用いたプロピレングリコールモノー2-エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール EHP01）を用いる代わりに同量のイオン交換水を用いた他は、実施例 3 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 47.9% のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【0028】

実施例 5

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧オートクレーブに PVA-3 の 5.5% 水溶液 72.7 部、プロピレングリコールモノー2-エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール EHP01）2 部を仕込み、60℃ に昇温してから、窒素置換を行った。酢酸ビニル 80 部を仕込んだ後、エチレンを 40 kg/cm^2 まで加圧し、0.5% 過酸化水素水溶液 2 部および 2% ロンガリット水溶液 0.3 部を圧入し、重合を開始した。残存酢酸ビニル濃度が 10% となったところで、エチレン放出し、エチレン圧力 20 kg/cm^2 とし、3% 過酸化水素水溶液 0.3 部を圧入し重合を完結させた。重合中に凝集などがなく、重合安定性に優れており、固形分濃度 55%、エチレン含量 20 重量% のエチレン-酢酸ビニル樹脂エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【0029】

比較例 4

実施例 5 で用いたプロピレングリコールモノー2-エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール EHP01）を用いる代わりに同量のイオン交換水を用いた他は、実施例 5 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 55.2%、エチレン含量 20 重量% のエチレン-酢酸ビニル樹脂エマルジョンが得られた。このエマルジョンの評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【0030】

比較例 5

実施例 1 で用いたプロピレングリコールモノー 2 - エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール EHP01）を用いる代わりに同量のイオン交換水を用いた他は、実施例 1 と同様にして乳化重合を行い、固形分濃度 4 7 . 7 % のポリ酢酸ビニル系エマルジョンが得られた。このエマルジョン 1 0 0 部に対して、プロピレングリコールモノー 2 - エチルヘキサノエート（四日市合成（株）製ワイジノール EHP01） 4 部を添加した組成物の評価を実施例 1 と同様にして行った。結果を併せて表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

	PVA	PVA量 %/VAc	添加剤	% /VAc	固形分 (%)	エマルジョン粘度 (mPa・s)	エチレン含有量 (wt%)	kg/cm ²	耐熱接着力 kg/cm ²	耐水接着力 kg/cm ²	放置 安定性	皮膜 透明性	皮膜 造膜性
実施例1	PVA-1	7.5	ワジノールEHP01	4	47.8	4000	0	80	25	25	○	○	○
実施例2	PVA-2	7.5	ワジノールEHP01	4	47.9	21000	0	80	15	15	○	○	○
実施例3	PVA-3	7.5	ワジノールEHP01	4	47.7	8000	0	100	40	40	○	○	○
実施例4	PVA-4	7.5	ワジノールEHP01	4	47.9	6000	0	110	50	50	○	○	○
比較例1	PVA-1	7.5	なし	0	47.9	3000	0	30	10	10	○	×	×
比較例2	PVA-1	7.5	ソルワット	4	47.5	2000	0	50	8	8	○	△	△
比較例3	PVA-3	7.5	なし	0	47.9	7000	0	30	13	13	△	×	×
実施例5	PVA-3	5	ワジノールEHP01	2.5	55	5000	20	100	38	38	○	○	○
比較例4	PVA-3	5	なし	0	55.2	3500	20	30	10	10	△	△	△
比較例5	PVA-1	7.5	なし	0	47.7	3400	0	25	10	10	○	△	○

注1)PVA:ポリビニルアルコール

注2)PVAc:酢酸ビニル

【0 0 3 2】

PVA-1; 重合度 1 7 0 0、けん化度 9 8. 5 モル% ((株) クラレ製 P V A - 1 1 7)

PVA-2; 重合度 1 7 0 0、けん化度 8 8 モル% ((株) クラレ製 P V A - 2 1 7)

PVA-3; 重合度 1 7 0 0、けん化度 9 8 モル%、エチレン単位含有量 5 モル%

PVA-4; 重合度 1 0 0 0、けん化度 9 9. 2 モル%、エチレン単位含有量 8 モル%

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明のビニルエステル系樹脂エマルジョンは、耐水性、耐熱性、放置安定性に優れ、さらに皮膜化する際、造膜性、透明性にも優れているため、各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、混和剤、打継ぎ材、塗料、紙加工および繊維加工などの分野で好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性、耐熱性および放置安定性に優れ、さらに皮膜化する際、透明性、造膜性にも優れるビニルエステル系樹脂エマルジョンを提供すること。

【解決手段】 ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、ビニルエステル系単量体を乳化重合する際、非水溶性の脂肪族系エステルアルコール化合物を含有させて得られることを特徴とするビニルエステル系樹脂エマルジョン。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 2 8 3 3 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
氏 名	株式会社クラレ